

JP00/5811

14.09.00

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EV

REC'D 03 OCT 2000
WIPO
PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月 2日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第248887号

出願人

Applicant(s):

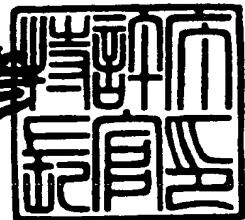
第一工業製薬株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月 29日

特許長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3053084

【書類名】 特許願

【整理番号】 990902MYP1

【提出日】 平成11年 9月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/06

【発明の名称】 新規イオン伝導性高分子、これを用いてなる高分子電解質及び電気化学デバイス

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市旭区都岡町3-1 ふじビル3階301号

【氏名】 西浦 聖人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市香里本通町14-1

【氏名】 河野 通之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区老松町30-3-401

【氏名】 渡辺 正義

【特許出願人】

【識別番号】 000003506

【住所又は居所】 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

【氏名又は名称】 第一工業製薬株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059225

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町1丁目7番1号 第百生命大阪瓦町ビル8階

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅田 章子

【電話番号】 06-6227-5535

【選任した代理人】

【識別番号】 100076314

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町1丁目7番1号 第百生命大
阪瓦町ビル8階

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔦田 正人

【電話番号】 06-6227-5535

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008589

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000608

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

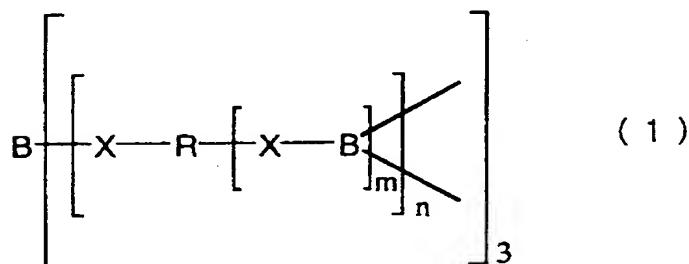
【発明の名称】 新規イオン伝導性高分子、これを用いてなる高分子電解質及び電気化学デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子骨格中に少なくとも1つ以上のホウ素原子が存在することを特徴とするイオン伝導性高分子。

【請求項2】 次の一般式(1)で表されることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性高分子。

【化1】



式中、Xはヘテロ原子を示し、Rは分子量が150以上の2~6価の基を示す。

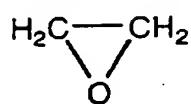
mは1~5の整数を示し、nは1以上の繰り返し数を示す。

【請求項3】 前記一般式(1)中のXで示されるヘテロ原子が酸素原子であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のイオン伝導性高分子。

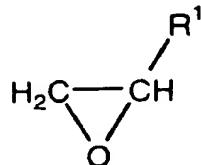
【請求項4】 前記一般式(1)中のRで示される基が、次式で示される化合物(A)及び/又は化合物(B)の重合体であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子。

【化2】

化合物(A)



化合物(B)

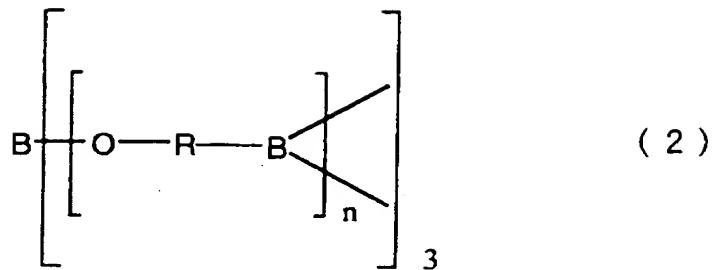


式中、R'はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は
 $-\text{CH}_2\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_r-\text{Ra}$ を示す。

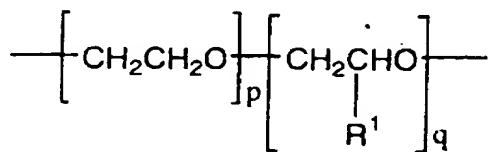
rは0又は1以上の整数を示し、Raは、メチル基、エチル基、
 プロピル基、又はブチル基を示す。

【請求項5】 次の一般式(2)で表されることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子。

【化3】



式中、Rは次式で表される分子量150以上の2価の基を示し、
nは1以上の繰り返し数を示す。



R¹はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は

$\text{---CH}_2\text{O---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_r\text{---Ra}$ を示す。

rは0又は1以上の整数を示し、Raは、メチル基、エチル基、
プロピル基、又はブチル基を示す。

pは0～38,000の整数、qは0～28,000の整数をそれぞれ示し、
かつp及びqが同時に0になる場合を除く。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子を
1種又は2種以上用いてなる高分子電解質。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子1
種又は2種以上と電解質塩とを含有してなる高分子電解質。

【請求項8】 非水溶媒をさらに含有してなる、請求項7に記載の高分子電
解質。

【請求項9】 前記電解質塩がリチウム塩であることを特徴とする、請求項
7又は8に記載の高分子電解質。

【請求項10】 前記リチウム塩が、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆
、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃S
O₂)₃、LiCl、LiF、LiBr、LiI、およびこれらの誘導体等からなる群より選ば

れた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項9に記載の高分子電解質

【請求項11】 前記非水溶媒が非プロトン性溶媒であることを特徴とする、請求項8～10のいずれか1項に記載の高分子電解質。

【請求項12】 前記非プロトン性溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項11に記載の高分子電解質。

【請求項13】 請求項6～12のいずれか1項に記載の高分子電解質を用いてなる電気化学デバイス。

【請求項14】 正極と負極が、請求項6～12のいずれか1項に記載の高分子電解質を介して接合されてなる電池。

【請求項15】 前記正極がリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極がリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な化合物からなることを特徴とする、請求項14に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電荷キャリアイオンの輸率向上を可能にしたイオン伝導性高分子、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高電圧・高容量の電池の開発に伴い、様々な系の高分子電解質が数多く提案されている。しかし、高分子電解質は、水系電解質と比較して、イオン伝導度が一桁以上低く、また、例えばポリエチレングリコールを用いた高分子電解質は、電荷キャリアイオンの移動及び輸率が低いといった欠点があり、種々の手法を用いて改善の試みが為されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、電解質塩の解離度を高め、かつ電荷キャリアイオンの輸率向上を可能にしたイオン伝導性高分子、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスを提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

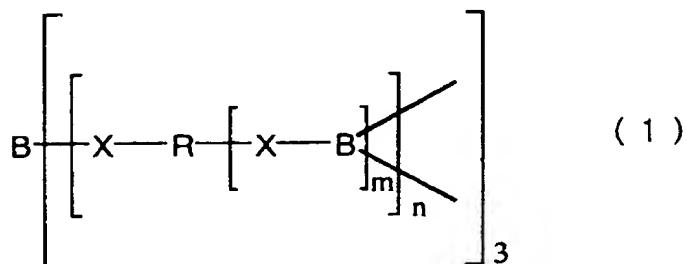
本発明者らは上記課題を解決すべく銳意検討を重ねた結果、電解質塩の解離を促進し、かつ電荷キャリアイオンの対イオンを高分子鎖中に補足することで電荷キャリアイオンの輸率をコントロールすることに想到し、ルイス酸である三価のホウ素原子を高分子骨格中に有するイオン伝導性高分子を用いることが、上記課題を解決するための有効な手段であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

すなわち、本発明のイオン伝導性高分子は、高分子骨格中に少なくとも1つ以上のホウ素原子が存在するものとし（請求項1）、具体的には、次の一般式（1）で表されるものとする（請求項2）。

【0006】

【化4】



式中、Xはヘテロ原子を示し、Rは分子量が150以上の2~6価の基を示す。

mは1~5の整数を示し、nは1以上の繰り返し数を示す。

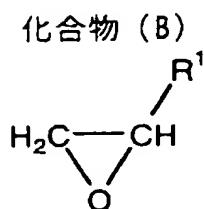
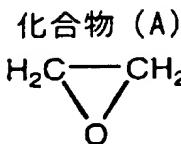
【0007】

上記一般式（1）中のXで示されるヘテロ原子は、好ましくは酸素原子とする（請求項3）。

【0008】

また、上記一般式（1）中のRで示される基は、好ましくは次式で示される化合物（A）及び／又は化合物（B）の重合体又は共重合体とする（請求項4）

【化5】



式中、R'はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は
 $\text{---CH}_2\text{O---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_r\text{---Ra}$ を示す。

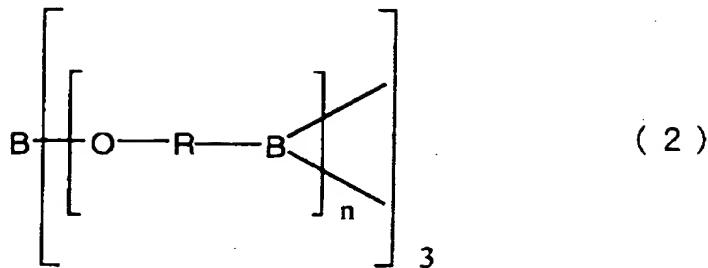
rは0又は1以上の整数を示し、Raは、メチル基、エチル基、
 プロピル基、又はブチル基を示す。

【0009】

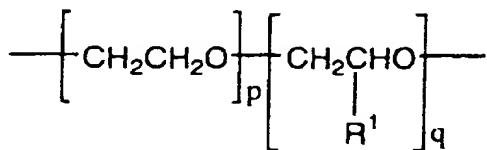
本発明のイオン伝導性高分子は、特に好ましくは、次の一般式（2）で表されるものとする（請求項5）。

【0010】

【化6】



式中、Rは次式で表される分子量150以上の2価の基を示し、nは1以上の繰り返し数を示す。



R'はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は

$\text{---CH}_2\text{O---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_r\text{---Ra}$ を示す。

rは0又は1以上の整数を示し、Raは、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

pは0~38,000の整数、qは0~28,000の整数をそれぞれ示し、かつp及びqが同時に0になる場合を除く。

【0011】

次に、本発明の高分子電解質は、上記のうちいずれかのイオン伝導性高分子を1種又は2種以上用いてなるものとする（請求項6）。

【0012】

具体的には、上記イオン伝導性高分子1種又は2種以上と電解質塩とを含有し（請求項7）、必要に応じて非水溶媒をさらに含有してなるものとする（請求項8）。

【0013】

上記電解質塩としては、好ましくはリチウム塩を用い（請求項9）、具体的には、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCl、LiF、LiBr、LiI、お

およびこれらの誘導体等からなる群より選ばれた1種又は2種以上を用いることができる（請求項10）。

【0014】

上記非水溶媒としては、好ましくは非プロトン性溶媒を用い（請求項11）、具体的には、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類からなる群より選ばれた1種又は2種以上を用いることができる（請求項12）。

【0015】

次に、本発明の電気化学デバイスは、上記のうちいずれかの高分子電解質を用いてなるものとする（請求項13）。

【0016】

電気化学デバイスが電池であれば、正極と負極が、上記のうちいずれかの高分子電解質を介して接合されてなるものとする（請求項14）。その場合、正極はリチウムイオンを吸収及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極はリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸収及び放出することが可能な化合物からなるものとするのが好ましい（請求項15）。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい形態を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

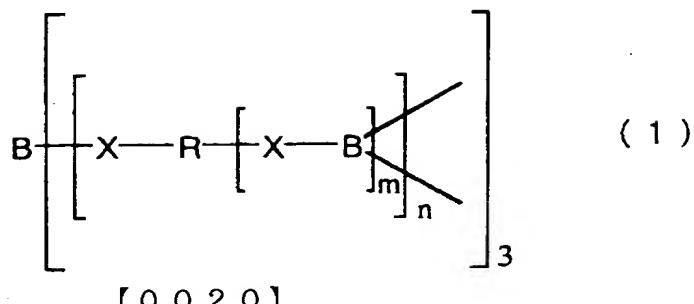
【0018】

1. イオン導電性高分子

本発明の高分子骨格中に少なくとも1つ以上のホウ素原子が存在するイオン導電性高分子は、次の一般式（1）で表される。

【0019】

【化7】



式(1)中、Xで示されるヘテロ原子は、酸素原子であることが好ましい。

【0021】

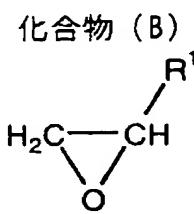
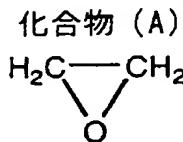
Rは2~6価の基を表し、その分子量は150以上、好ましくは150以上170万以下である。mは1~5の整数を表す。nは1以上の繰り返し数を示し、好ましくは1以上100以下である。

【0022】

上記一般式(1)中のRは、次式で示される化合物(A)及び/又は化合物(B)の重合体又は共重合体であることが好ましい。

【0023】

【化8】



式中、R'はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は
 $\text{---CH}_2\text{O---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_r\text{Ra}$ を示す。

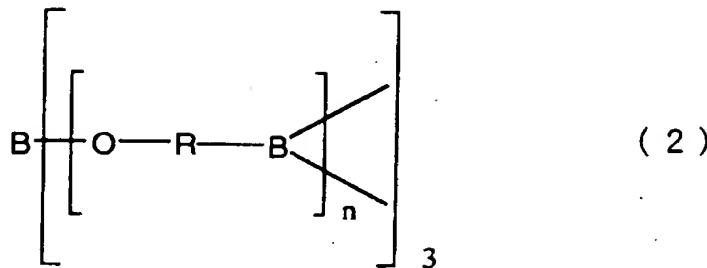
rは0又は1以上の整数を示し、Raは、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

【0024】

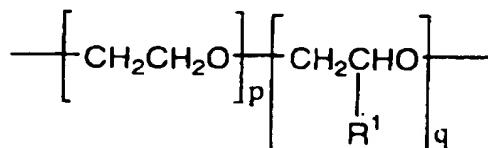
上記イオン伝導性高分子は、次の一般式(2)で表されるものであることが特に好ましい。

【0025】

【化9】



式中、Rは次式で表される分子量150以上の2価の基を示し、
nは1以上の繰り返し数を示す。



R'はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は
—CH2O—[CH2CH2O]_r—Raを示す。

rは0又は1以上の整数を示し、Raは、メチル基、エチル基、
プロピル基、又はブチル基を示す。

pは0～38,000の整数、qは0～28,000の整数をそれぞれ示し、
かつp及びqが同時に0になる場合を除く。

【0026】

Rの分子量は、好ましくは、150以上170万以下である。nで示される繰り返し数は、好ましくは5以上100以下である。

【0027】

2. 高分子電解質

本発明の高分子電解質は、上記のうちいずれかのイオン伝導性高分子1種又は2種以上に、電解質塩及び必要に応じて非水溶媒を含有させることにより得られ

る。

【0028】

電解質塩は特に限定されないが、リチウム塩が好適に用いられ、その例としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI およびこれらの誘導体が挙げられる。これらリチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】

電解質塩の濃度は、 0.01mol/kg ～ 10mol/kg であり、好ましくは 0.2mol/kg ～ 6.0mol/kg である。

【0030】

非水溶媒は非プロトン性溶媒であることが好ましく、その例としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類が挙げられる。これら非水溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0031】

イオン伝導性高分子と非水溶媒の混合比は、重量比で $1/99$ ～ $99/1$ であり、好ましくは $30/70$ ～ $99/1$ であり、より好ましくは $50/50$ ～ $99/1$ である。

【0032】

3. 電池

本発明の電池は、正極と負極が上記のいずれかの高分子電解質を介して電極が接合されてなるものである。

【0033】

ここで正極には、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物が用いられ、その例としてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、五酸化バナジウム等が挙げられる。

【0034】

また負極には、リチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質が用いられ、そのような物質の例として

はカーボン等が挙げられる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0036】

モノマー(化合物(B))の製造

モノマーA

出発物質エチレングリコールモノブチルエーテル1molに水酸化カリウム0.01molを加え、攪拌しながら窒素置換を行った後、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで120℃に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド1molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート1.1molのメタノール溶液を添加し、減圧しながら50℃までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、エピクロロヒドリン1.2molを加え、4時間反応させた。反応終了後、吸着処理を行い、減圧脱水後濾過することにより目的物を得た。

【0037】

モノマーB

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド9molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0038】

モノマーC

出発物質としてエチレングリコールモノプロピルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド2molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0039】

モノマーD

出発物質としてエチレングリコールモノエチルエーテルを用い、モノマーとし

てエチレンオキサイド49molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0040】

モノマーE

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド9molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0041】

イオン伝導性高分子の製造

化合物A-1

トルエン500gに水酸化カリウム1molを加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで120℃に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド38000molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が60℃になるまで冷却した。硫酸を用いて弱酸性になるまで中和した後、酸・アルカリ吸着処理を行った。再び120℃まで昇温し、減圧脱水後、生成物を濾過することによりジオールを得た。得られたジオールとボランを、ジクロロメタン中室温で逐次反応させることにより目的物を得た。

【0042】

化合物A-2

プロピレンオキサイド28000molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0043】

化合物A-3

エチレンオキサイド1500molと1,2-エポキシヘキサン600molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0044】

化合物A-4

エチレンオキサイド2molとブチレンオキサイド1molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0045】

化合物A-5

エチレンオキサイド300molと1,2-エポキシペンタン20molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0046】

化合物B-1

モノマーA 600molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0047】

化合物B-2

エチレンオキサイド50molとモノマーB 15molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0048】

化合物B-3

エチレンオキサイド1molとモノマーC 1molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0049】

化合物B-4

エチレンオキサイド1600molとモノマーD 400molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0050】

化合物B-5

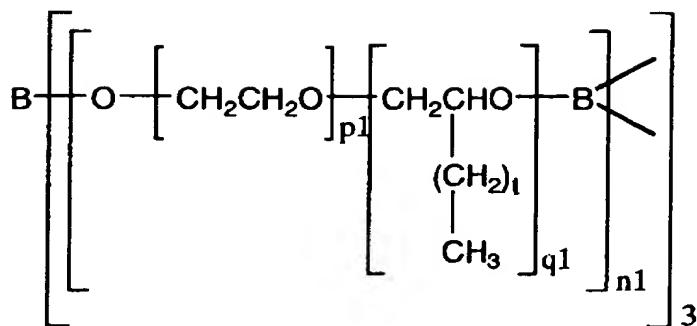
エチレンオキサイド10molとモノマーE 10molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして目的物を得た。

【0051】

上記製造例により得られた一般式(2)で表わされる化合物A-1～A-5、B-1～B-5の構造は次の化学式及び表に示す通りである。

【0052】

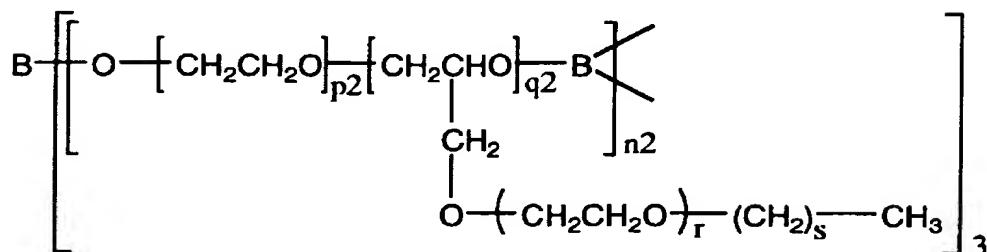
【化10】



化合物	p1	q1	t	n1
A-1	38000	0	0	1
A-2	0	28000	0	1
A-3	1500	600	3	4
A-4	2	1	1	13
A-5	300	20	2	7

【0053】

【化11】



化合物	p2	q2	r	s	n2
B-1	0	600	2	3	4
B-2	50	15	10	0	8
B-3	1	1	3	2	13
B-4	1600	400	50	1	2
B-5	10	10	10	0	8

【0054】

高分子電解質の製造

実施例1

化合物A-1 1gとLiBF₄ 1mol/kgをγ-ブチロラクトン(GBL) 2.3gに80°Cで溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後冷却することにより、厚さ500μmの高分子電解質を得た。

【0055】

実施例2

化合物A-2 1gとLiPF₆ 0.01mol/kgをアセトニトリル0.2gに80°Cで溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後冷却し、アセトニトリルを減圧留去することにより、厚さ500μmの高分子電解質を得た。

【0056】

実施例3~9

イオン伝導性高分子、塩の種類及び量として下表1に示したものをそれぞれ用いた以外は実施例2と同様にして高分子電解質を得た。

【0057】

実施例10~12

イオン伝導性高分子、塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として下表1に示したものとそれを用いた以外は実施例1と同様にして高分子電解質を得た。

【0058】

比較例1, 2

イオン伝導性高分子、塩の種類及び量として下表1に示したものをそれぞれ用いた以外は実施例2と同様にして高分子電解質を得た。

【0059】

比較例3

イオン伝導性高分子として分子量が100万のポリエチレンオキシド(PEO)を用い、塩の種類及び量として下表1に示したものをそれ用いた以外は実施例2と同様にして高分子電解質を得た。

【0060】

リチウムイオン輸率の測定

上記実施例及び比較例により得られた高分子電解質を直径13mmの円形に打ち抜き、同径のリチウム金属電極で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定した。結果を表1に併せ示す。

【0061】

【表1】

実施例	イオン伝導性高分子	塩濃度(mol/kg)	非プロトン性溶媒	リチウムイオン輸率
1	A-1 1g	LiBF ₄ 1	GBL 2.3g	0.85
2	A-2 1g	LiPF ₆ 0.01	—	0.81
3	A-3 1g	LiClO ₄ 0.1	—	0.83
4	A-4 1g	LiAsF ₆ 10	—	0.75
5	A-5 1g	LiCF ₃ SO ₃ 5	—	0.82
6	B-1 1g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ 0.05	—	0.85
7	B-2 1g	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ 2	—	0.84
8	B-3 1g	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃ 8	—	0.78
9	B-4 1g	LiCl 0.5	—	0.80
10	B-5 1g	LiF 3	EC 0.5g, DO 0.5g	0.82
11	A-3 1g	LiBr 0.3	EC 0.5g, SL 0.5g	0.80
12	B-2 1g	LiI 6	EC 0.5g, DME 0.5g	0.81
比較例				
1	A-1 1g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ 0.001	0.60	
2	B-1 1g	LiCl 15	測定不能	
3	PEO 1g	LiBF ₄ 1	0.08	

※EC:エチレンカーボネート, GBL:γ-ブチロラクトン, DO:1,3-ジオキサン
DME:1,2-ジメトキシエタン, SL:スルホラン

【0062】

【発明の効果】

本発明のイオン導電性高分子を用いた高分子電解質によれば、ルイス酸である三価のホウ素原子を高分子骨格中に有することで電解質塩の解離が促進され、その結果電荷キャリアイオンの輸率が大幅に向上する。

【0063】

従って、これを用いることにより、例えば、従来のものよりさらに高電圧・高容量の電池を得ることが可能になる。

出願人履歴情報

識別番号 [000003506]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
氏 名 第一工業製薬株式会社